

«СОГЛАСОВАНО»

Заместитель директора
ФГУП ВНИИОФИ

_____/Н.П.Муравская/

«29» сентября 2015 г.



Государственная система обеспечения единства измерения
Спектрометры атомно-абсорбционные PinAAcle 500

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 004.Д4-16

н.р. 64075-16

УТВЕРЖДАЮ

Главный метролог
ФГУП «ВНИИОФИ»

_____/С.Н. Негода

«29» сентября 2015 г.

г. Москва
2015 г

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-абсорбционные PinAAcle 500 (далее по тексту - спектрометры) производства «PerkinElmer Inc.», США и определяет методы и средства их первичной и периодической поверок.

Спектрометры предназначены для измерения концентрации различных элементов в жидких средах.

Спектрометры подлежат первичной поверке перед вводом в эксплуатацию и периодической поверке в процессе эксплуатации или после ремонта.

Интервал между поверками - 1 год.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.
Таблица 1

Операции поверки	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операции	
		При ввозе в страну и после ремонта	В процессе эксплуатации
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Проверка идентификационных данных ПО	6.3	Да	Да
Опробование	6.4	Да	Да
Проверка спектрального диапазона	6.5.1	Да	Нет
Определение характеристической концентрации (чувствительности).	6.5.2	Да	Да
Определение относительного среднеквадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности спектрометров.	6.5.3	Да	Да
Определение предела обнаружения.	6.5.4	Да	Да

1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

1.3 Поверку средства измерений осуществляют аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки должны применяться средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

№ пункта методики поверки	Наименование и тип средства поверки	Основные технические и (или) метрологические характеристики
6.4	Государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов - меди (Cu) - ГСО 7764-2000	Массовая концентрация ионов металлов Cu - 1,0 мг/см ³ . Погрешность измерения концентрации 1% при доверительной вероятности P=0,95.

6.5	Государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов - меди (Cu) - ГСО 7764-2000 - мышьяка (As) - ГСО 7344-95 Межгосударственный стандартный образец состава растворов ионов металлов - цезия (Cs) - МСО 1060:2004	Массовая концентрация ионов металлов As – 0,1 мг/см ³ , Cu - 1,0 мг/см ³ , Cs - 10,0 мг/см ³ . Погрешность измерения концентрации 1% при доверительной вероятности P=0,95.
6.6	Государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов - меди (Cu) - ГСО 7764-2000 - цинка (Zn) - ГСО 7770-2000	Массовая концентрация ионов металлов Cu и Zn - 1,0 мг/см ³ . Погрешность измерения концентрации 1% при доверительной вероятности P=0,95.
6.5	Стекланные меры вместимости: пипетки мерные ГОСТ 20292, колбы мерные наливные ГОСТ 1770	Класс точности 2

- 2.2. Допускается применение средств поверки, не приведенных в таблице 2, но обеспечивающих определенные характеристики с требуемой точностью.
- 2.3. Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО – действующие паспорта.
- 2.4. Допускается проведение сокращенной поверки по желанию заказчика.

3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

- 3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:
- температура окружающего воздуха, °С 25 ± 10
 - относительная влажность воздуха, % $20 \div 80$
 - атмосферное давление, мм.рт.ст. 760 ± 35
 - напряжение питающей сети переменного тока, В 220 ± 22
 - при частоте, Гц $50 \div 60$.
- 3.2. При проведении поверки спектрометры должен быть защищен от прямого воздействия ярких источников света.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

- 4.1. При проведении поверки следует соблюдать требования, установленные правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок и ГОСТ 12.1.005-88.
- 4.2. Система электрического питания приборов должна быть защищена от колебаний и пиков сетевого напряжения, искровые генераторы не должны устанавливаться вблизи приборов.
- 4.3. Помещение, в котором проводится поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

- 5.1. К проведению поверки допускаются лица:
- изучившие настоящую методику поверки и техническое руководство спектрометров;
 - получившие первичный и внеочередной инструктаж по технике безопасности при работе в лаборатории;
 - имеющие квалификационную группу не ниже III в соответствии с правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1. Внешний осмотр.

6.1.1. При внешнем осмотре должно быть установлено:

- наличие маркировки, подтверждающей тип и идентификационный номер спектрометров;
- отсутствие на наружных поверхностях спектрометров повреждений, влияющих на его работоспособность;
- соответствие фактической комплектности спектрометров указанной в руководстве по эксплуатации (без запасных частей);
- наличие документов о результатах предыдущей поверки.

6.1.2. Спектрометры считаются прошедшими внешний осмотр, если они соответствуют всем перечисленным выше требованиям.

6.2. Подготовка к поверке

6.2.1. Все действия со спектрометрами осуществляются только в соответствии с их техническим описанием и техническим руководством.

6.2.2. Если это не выполнено ранее, перед поверкой должны быть выполнены следующие операции:

- включить подачу газов;
- включить питание от сети переменного тока и сетевые тумблеры на спектрометрах;
- запустить программное обеспечение;
- подготовить контрольные растворы в соответствии с Приложением 1.

6.3. Проверка идентификационных данных ПО

6.3.1. Идентификационные данные программного обеспечения должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
	Идентификационное наименование ПО	Syngistix Touch
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже 1.0.0.1137	Не ниже 1.0.01447
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)	-	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-	-

6.3.2. Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если идентификационные данные ПО соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.

6.3.3. Если данные требования не выполняются, то спектрометры считаются непригодным к применению, к эксплуатации не допускается, выписывается свидетельство о непригодности, дальнейшие пункты методики не выполняются.

6.4. Опробование

6.4.1. Подготовить спектрометр к проведению измерений в режиме абсорбции.

6.4.2. Подключить спектральную лампу для измерения меди.

6.4.3. Ввести в распылитель раствор меди с концентрацией $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и определить значение оптической плотности.

6.4.4. Спектрометры считаются прошедшими опробование если полученное значение оптической плотности составляет не менее 0,011 Б.

6.5. Определение метрологических характеристик

6.5.1. Проверка спектрального диапазона

6.6.1.1 Проверка спектрального диапазона заключается в поочередной проверке сигнала поглощения для элементов As и Cu, и сигнала эмиссии для элемента Cs (таблица 4)

Таблица 4.

Элемент	Длина волны, нм
As	189,04
Cu	324,7
Cs	894,35

6.6.1.2 Спектрометры считаются прошедшими проверку спектрального диапазона при установке спектрометром требуемой длины волны и наличии сигнала поглощения для As и Cu, и сигнала эмиссии для Cs.

6.5.2. Определение характеристической концентрации (чувствительности).

6.5.2.1. В соответствии с инструкцией по применению ГСО и Приложением 1, подготовить градуировочные растворы с концентрациями, указанными в таблице 5.

Таблица 5

Элемент	Концентрация градуировочных растворов, мг/дм ³	
	для высокочувствительного распылителя	для стального распылителя
Cu	0,1; 0,2 ; 0,5; 1,0	0,5; 1,0 ; 2,0; 5,0
Zn	0,05; 0,1 ; 0,2; 0,5	0,1; 0,2; 0,5 ; 1,0

6.5.2.2. В соответствии с Руководством по эксплуатации спектрометров провести градуировку спектрометра по перечисленным градуировочным растворам. При необходимости допускается использовать нелинейный градуировочный график.

6.5.2.3. Для каждого элемента в соответствии с Руководством по эксплуатации спектрометров провести десятикратное (n=10) измерение концентрации C_i и оптической плотности D_i контрольного раствора, выделенного в таблице 5 жирным шрифтом.

6.5.2.4. Рассчитать среднее арифметическое измеренных значений, по формуле (1):

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (1)$$

6.5.2.5. Характеристическая концентрация ($C_{\text{хар}}$) определяемого элемента в мкг/дм³ вычисляется по формуле (2):

$$C_{\text{хар}} = \frac{0,0044 \times \bar{C} \times 1000}{\bar{D}} \quad (2)$$

где \bar{C} - среднее значение концентрации контрольного раствора, мг/дм³;

\bar{D} - среднее значение оптической плотности при измерении концентрации контрольного раствора, рассчитывается по формуле (5)

6.5.2.6. Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если значения характеристической концентрации не превышают значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6

Элемент	Характеристическая концентрация, мкг/дм ³	
	для высокочувствительного распылителя	для стального распылителя
Cu	80	200
Zn	30	50

6.5.3. Определение относительного среднеквадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности спектрометров.

6.5.3.1. Стандартное отклонение среднеарифметического, σ вычисляется по формуле (3):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

6.5.3.2. Относительное СКО случайной составляющей погрешности S , выраженное в % вычисляется по формуле (4):

$$S = \frac{100 \times \sigma}{\bar{c}} \quad (4)$$

6.5.3.3. Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если полученное значение S , не превышает $\pm 2\%$.

6.5.4. Определение предела обнаружения.

6.5.4.1. Определение предела обнаружения для спектрометров проводится:

- по меди ($C_{хар}(Cu)$). Длина волны 324,7 нм,
- по цинку ($C_{хар}(Zn)$) на длине волны 213,86 нм.

6.5.4.2. Провести 10-ти кратное ($n=10$) измерение оптической плотности деионизированной воды D_{iw} .

6.5.4.3. Рассчитывается среднеарифметическое измеренных значений $\overline{D_w}$, по формуле (5):

$$\overline{D_w} = \frac{\sum_{i=1}^n D_{iw}}{n} \quad (5)$$

6.5.4.4. Стандартное отклонение среднеарифметического, σ_w вычисляется по формуле (6):

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_{iw} - \overline{D_w})^2}{(n-1)}} \quad (6)$$

6.5.4.5. Пределы обнаружения элемента, $C_{пр}$ вычисляется по формуле:

$$C_{пр} = \frac{3 \cdot \sigma_w \cdot C_{хар}(Cu \text{ или } Zn)}{0,0044} \quad (7)$$

6.5.4.6. Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если рассчитанные пределы обнаружения $C_{пр}$ не превышают:

Таблица 7

Элемент	Предел обнаружения, мкг/дм ³	
	для высокочувствительного распылителя	для стального распылителя
Cu	4	20
Zn	8	20

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. Результаты поверки вносятся в протокол по прилагаемой форме Приложение 2.

7.2. Спектрометры, прошедшие поверку с положительным результатом, признаются годными и допускаются к применению. На них выдается свидетельство о поверке установленной формы и (или) наносят оттиск поверительного клейма согласно Приказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015г. «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку

поверки и содержанию свидетельства о поверке», и спектрометры допускают к эксплуатации.

7.3. Спектрометры, прошедшие поверку с отрицательным результатом, признаются непригодными, не допускаются к применению и на них выдается свидетельство о непригодности с указанием причин. Свидетельство о предыдущей поверке и (или) оттиск поверительного клейма аннулируют и выписывают «Извещение о непригодности» с указанием причин в соответствии с требованиями Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015г.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИОФИ»

А.В. Иванов

Ведущий инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

А. Н. Шобина

Старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИОФИ»

Я.И. Ермакова

Инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

П. С. Мальцев

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ И КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОМЕТРА

А.1 Оборудование, посуда и реактивы, используемые при приготовлении градуировочных и контрольных растворов:

А.1.1	Колбы мерные наливные	ГОСТ 1770-74
А.1.2	Пипетки мерные	ГОСТ 29227-91;
А.1.3	Стаканы	ГОСТ 25336-82;
А.1.4	Кислота азотная, Х.Ч, $d = 1,42 \text{ г/см}^3$	ГОСТ 4461-77;

А.1.5 Вода бидистиллированная или деионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, доочищенная с применением аппаратуры из кварцевого стекла, обратного осмоса, деионизации с последующим фильтрованием через мембранный фильтр и др).

А.1.6 Стандартные образцы состава раствора ионов металла с массовой концентрацией:

Медь	– 1,0 мг/см ³	ГСО 7764-2000;
Цинк	– 1,0 мг/см ³	ГСО 7770-2000;
Цезий	- 10,0 мг/см ³	МСО 1060:2004;
Мышьяк	- 0,1 мг/см ³	ГСО 7344-95

Границы относительной погрешности концентрации в указанных выше стандартных образцах состава раствора ионов металла составляют 1 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

Допускается применение стандартных образцов состава с другими значениями массовой концентрации ионов металлов при условии обеспечения погрешностей концентрации в полученных контрольных растворах не более указанных в настоящей методике.

А.2 Подготовка посуды

А.2.1 Новую или загрязненную посуду промыть раствором моющего средства, затем тщательно водопроводной водой, после этого прополоскать дистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду ополоснуть 2 раза азотной кислотой с концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1М).

А.3 Приготовление 0,1 М раствора азотной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ прилить бидистиллированную (деионизированную) воду, добавить 6,5 см³ концентрированной азотной кислоты, осторожно перемешать, довести до метки водой и тщательно перемешать. Выдержать раствор в течение 30-40 минут.

Срок хранения раствора 3 месяца.

А.4 Приготовление градуировочных и контрольных растворов

Градуировочные и контрольные растворы готовить в соответствии с таблицей А.1, разбавляя 0,1 М раствором азотной кислоты.

В таблице А.1 приняты следующие обозначения:

$C_{p-ра}$ – концентрация элемента в приготавливаемом растворе;

$C_{исх.}$ – концентрация элемента в исходном растворе, используемом для приготовления.

Вносимый объём – объём исходного раствора, вносимый с помощью пипетки в мерную колбу.

Погрешность – граничное значение относительной погрешности концентрации элемента в контрольном растворе при доверительной вероятности 0,95.

Концентрации элементов, соответствующие ГСО, выделены в таблицах жирным шрифтом.

Таблица А.1

Элемент	$C_{р-ра}$ мг/дм ³	$C_{исх.}$ мг/дм ³	Вносимый объём, см ³	Объём доведения до метки, см ³	Срок хранения	Погрешность %
Cu	50	1000	5	100	3 месяца	2
Cu	5	50	10	100	10 дней	2
Cu	2	50	4	100	10 дней	2
Cu	1	50	2	100	10 дней	2
Cu	0,5	50	1	100	1 день	2
Cu	0,2	1	20	100	1 день	2
Cu	0,1	1	10	100	1 день	2
Zn	50	1000	5	100	3 месяца	2
Zn	1	50	2	100	10 дней	2
Zn	0,5	50	1	100	1 день	2
Zn	0,2	1	20	100	1 день	2
Zn	0,1	1	10	100	1 день	2
Zn	0,05	1	5	100	1 день	2
Cs	1000	10000	5	50	6 месяцев	2
Cs	10	1000	1	100	1 месяц	2
As	10	100	5	50	1 месяц	2

ПРОТОКОЛ

первичной / периодической поверки
от «_____» _____ 201__ года

Средство измерений: Спектрометр атомно-абсорбционный PinAAcle 500
Наименование СИ, тип (если в состав СИ входит несколько автономных блоков),

_____ то приводят их перечень (наименования) и типы с разделением знаком «косая дробь» /)

Зав. № _____ №/№ _____
Заводские номера блоков

№/№ _____

Принадлежащее _____
Наименование юридического лица, ИПН

Поверено в соответствии с методикой поверки МП 004.Д4-16

_____ Наименование документа на поверку, кем утвержден (согласован), дата

С применением эталонов _____
(наименование, заводской номер, разряд, класс точности или погрешность)

При следующих значениях влияющих факторов: _____

_____ (приводят перечень и значения влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

Получены результаты поверки метрологических характеристик: _____

_____ (приводят данные: требования методики поверки / фактически получено при поверке)

Рекомендации _____
Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители: _____
_____ подписи, ФИО, должность